©Derwent Information

## Melt applying hydrophobising coating compsn. onto divided sodium percarbonate - by injecting fine solid into spray mist of coating compsn., used in solid washing and/or cleaning compsns.

# Patent Number: WO9304982

International patents classification: C01B-015/10 C11D-003/39 B01J-013/04 B05D-007/00 C11D-003/18 C11D-003/32 C11D-011/00 D06L-003/02

#### · Abstract :

WO9304982 A Fine solid is injected as a continuous stream into a continuously produced spray mixt zone of a molten coating compsn. and is used for the non-aq. coating of solid Na percarbonate with a hydrophobising protective casing of the coating compsn. solid at room temp.

The Na percarbonate powder is pref. encased in a water-repellent mono- or multilayer coating, where at least the innermost layer is applied by the process. The prod. is a non-agglomerated free-flowing material with particle dia. 0.1-2 mm. Stabilisers for Na percarbonate, esp. meta-complexers, may be included in the Na percarbonate core and/or in the casing.

USE/ADVANTAGE - Na percarbonate which is stable on storage can be produced in large amts.. The process is continuous. Contact time in the mist zone is below 1 sec. (below 0.5 secs.) (claimed). The prod. can be used in solid washing and/or cleaning compsns.. (Dwg.0/0)

US5505875 A A process for melt-coating a coating material that is solid at room temperature onto finely divided solid sodium percarbonate particles, comprising centrifugally atomizing a finely divided solid coating material in a continuous flow through a likewise continuously generated fog zone of said coating material in molten form to thereby obtain nonaqueous encapsulation of said sodium percarbonate with a hydrophobic protective coating of said coating material, wherein said coating material is a defoamer mixture free of siloxane polymer, emulsifying or dispersing surfactant and is a homogeneous mixture of:

a) 25 to 60 percent by weight of a paraffin wax or a mixture of paraffin waxes,

b) 10 to 60 percent by weight of microcrystalline paraffin wax, whereby the proportion of liquid components in the mixture of (a) and (b), as determined by differential thermal analysis (DTA) is 0% at -15deg. C., 0% to 5% at 0deg. C., 2% to 25% at 25deg. C., 20% to 80% at 50deg. C., 80% to 100% at 75deg. C. and 100% above 90deg. C.,

c) 5 to 20 percent by weight of a diamide derived from C2-7 diamines and saturated C12-22 fatty acids, which is present in finely divided form and has a particle size of less than 50 mum, with at least 90% of the particles smaller than 30 mum. (Dwg.-/0)

#### · Publication data :

Patent Family: WO9304982 A1 19930318 DW1993-12 C01B-015/10 Ger 37p \* AP: 1992WO-EP01941 19920824 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL SE DE4207554 A1 19930916 DW1993-38 C11D-003/39 6p AP: 1992DE-4207554 19920310

EP-602074 A1 19940622 DW1994-24 C01B-015/10 Ger FD: Based on WO9304982 AP: 1992EP-0917603 19920824; 1992WO-EP01941 19920824 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE JP07500805 W 19950126 DW1995-13 C01B-015/10 FD: Based on WO9304982 AP: 1992WO-EP01941 19920824; 1993JP-0504895 19920824

US5505875 A 19960409 DW1996-20 C01B-015/10 8p FD: Based on WO9304982 AP: 1992WO-EP01941 19920824; 1994US-0199289 19940520

EP-602074 B1 19970326 DW1997-17 C01B-015/10 Ger 17p FD: Based on WO9304982 AP: 1992EP-0917603 19920824; 1992WO-EP01941 19920824 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE DE59208279 G 19970430 DW1997-23 C01B-015/10 FD: Based on EP-602074; Based on WO9304982 AP: 1992DE-5008279 19920824; 1992EP-0917603 19920824; 1992WO-EP01941 19920824

ES2101860 T3 19970716 DW1997-35 C01B-015/10 FD: Based on EP-602074 AP: 1992EP-0917603 19920824

Priority nº: 1992DE-4207554 19920310; 1991DE-4129242 19910903

Covered countries: 18 Publications count: 8

Cited patents: DE3732947; EP-306465; EP-30759; FR2123476; JP47032200 1.Jnl.Ref

#### · Accession codes :

Accession Nº : 1993-100861 [12] Related Acc. No.: 1993-077799 Sec. Acc. nº CPI: C1993-044458

#### · Derwent codes :

Manual code: CPI: D11-B01B E31-E Derwent Classes: D25 E34

#### · Patentee & Inventor(s):

Patent assignee: (HENK) HENKEL KGAA

(DEGS) DEGUSSA AG

1.1

Inventor(s): BEAUJEAN H; BODE J; CARDUCK F

· Update codes:

Basic update code:1993-12 Equiv. update code:1993-38; 1994-24;

1995-13; 1996-20; 1997-35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C01B 15/10, C11D 3/39

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/04982

A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. März 1993 (18.03.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/01941

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 1992 (24.08.92)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(30) Prioritätsdaten:

P 41 29 242.1 P 42 07 554.8 3. September 1991 (03.09.91) DE

10. März 1992 (10.03.92) DE Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF ÁKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Carl-Friedrich-Schinkel-Straße 43, D-4047 Dormagen (DE). CARDUCK, Franz-Josef [DE/DE]; Landstraße 18, D-5657 Haan (DE). BODE, Jens [DE/ DE]; Adlerstraße 10, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).

(54) Title: LONG-SHELF-LIFE ENCAPSULATED SODIUM PERCARBONATE AND PROCESS FOR PRODUCING IT

(54) Bezeichnung: LAGERSTABIL VERKAPSELTES NATRIUMPERCARBONAT UND VERFAHREN ZU SEINER HER-STELLUNG

Land Company

#### (57) Abstract

The object of the invention is the use of the process for the application in the molten state of a coating agent which is solid at room temperature to finely divided solids, in which the finely divided solid material is centrifuged in a continuous stream through an equally continuously generated spray mist region of the molten coating agent for the non-aqueous encasing of solid sodium percarbonate with a protective hydrophobic jacket of the coating material which is solid at room temperature. The freshly coated material is conveyed in a flow of cooling gas preferably based on air/liquid nitrogen. The object of the invention also comprises the sodium percarbonate powder encased in a single or multi-layer protective coating, whereby, in the case of multi-layer coatings, at least the layer in direct contact with the sodium percarbonate is applied by the process of the invention.

#### (57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist die Anwendung des Verfahrens zum Schmelzauftrag eines bei Raumtemperatur sesten Beschichtungsmittels auf feinteilige Feststoffe, bei dem das feinteilige Feststoffgut in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Beschichtungsmittels geschleudert wird, zur wasserfreien Umhüllung von festem Natriumpercarbonat mit einem hydrophobierenden Schutzmantel des beim Raumtemperatur festen Beschichtungsmaterials. Das frisch beschichtete Material wird in einem Kühlgasstrom bevorzugt auf Basis Luft/Flüssig-Stickstoff aufgenommen. Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die mit einer einlagigen oder mehrlagigen Schutzhülle umhüllten Natriumpercarbonat-Pulver, wobei im Falle der mehrlagig ausgebildeten Umhüllung wenigstens die ummittelbar mit dem Natriumpercarbonat in Kontakt stehende Lage der Umhüllung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragen worden ist.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die intérnationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	CB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neusceland
BC	Bulgarien	CR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilion	ΙE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG C	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Słowakischen Republik
CI	Côte d'ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
cz	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dānemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolci		

Lagerstabil verkapseltes Natriumpercarbonat und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung beschreibt einen neuen Vorschlag zur Optimierung des Schmelzauftrages wasserfreier Hüllsubstanzen auf feinteiliges Natriumpercarbonat zur Erhöhung dessen Lagerstabilität unter praktischen Einsatzbedingungen.

Natriumpercarbonat, eine Additionsverbindung, bei der pro Mol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,5 Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Kristallgitter eingelagert sind, ist ein wichtiger Kandidat für den Austausch gegen das Natriumperborat-Tetrahydrat, das heute als Oxidationsmittel in breitem Umfange beispielsweise als bleichendes Agens in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung findet. Die entscheidende Schwäche des Natriumpercarbonats ist dessen Lagerinstabilität, beispielsweise in feuchter Atmosphäre und/oder in Abmischung mit Wirkstoffkomponenten wie sie üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln vorliegen.

Seit langer Zeit und bis in die jüngste Vergangenheit wird versucht unter Einsatz verschiedener Arbeitsprinzipien – insbesondere Zusatz stabilisierender Komponenten zum Percarbonat und/oder Umhüllung der Percarbonatteilchen mit geeigneten Schutzsubstanzen – dieser Schwäche zu begegnen. Wenn hier auch Teilerfolge erzielt worden sind, so fehlt doch bis heute ein Vorschlag, der integral den vielgestaltigen Schwierigkeiten und Aspekten gerecht wird, die im hier betroffenen Zusammenhang zu berücksichtigen sind. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit gilt beispielsweise: Die Ursachen für die unerwünschte Percarbonatzersetzung bei dessen Lagerung und im praktischen Einsatz sind komplex. Feuchtigkeit, thermische Einflüsse und Interaktion mit anderen Komponenten der Stoffgemische auch im Zustand der

festen Wirkstoffmischungen führen zum Peroxidabbau. Als Zersetzungsprodukt bleibt Wasser zurück, das seinerseits wiederum weiterführend die Percarbonatzersetzung katalysiert. Vorschläge des Standes der Technik den Percarbonatkristall durch Umhüllung mit einer wasserabweisenden beziehungsweise wasserundurchlässigen Hüllsubstanz zu verkapseln berücksichtigen offensichtlich eine Reihe von potentiell schädlichen Faktoren nicht hinreichend. Beim Antrag der Hüllsubstanzen in Form wäßriger Wirkstoffzubereitungen können auch bei unmittelbarem Austrag des Wassers durch gleichzeitige Trocknung des beschichteten Feingutes katalytische Wassermengen in dem umhüllten Partikel inkludiert werden, ihre Entfernung im Trocknungsvorgang wird durch den entstehenden weitgehend wasserdichten Film der Hüllsubstanz behindert oder unmöglich gemacht. Damit kann in unkontrollierbarer Weise der Keim zum unerwünschten Zersetzungsvorgang in das jeweilige Natriumpercarbonat-Partikel eingebaut werden.

Bekannt ist der Versuch, geeignete Hüllsubstanzen als Schmelze und/oder als Lösung der Hüllsubstanzen in organischen Lösungsmitteln aufzutragen. Nur vordergründig wird damit der angesprochene Problemenkreis erleichtert. So wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 22 03 885 vorgeschlagen, als wasserunlösliche Hüllsubstanzen Fettsäuren, Fettsäureglycerinester, Fettsäurealkanolamide und/oder langkettige aliphatische Alkohole auf feinteiliges Natriumpercarbonat aufzutragen. Dabei wird beispielsweise heißes geschmolzenes Überzugsmittel über die Teilchen gesprüht, die sich in einem Wirbelbett bewegen, das über den Schmelzpunkt des Überzugsmittels erhitzt wird. Anschließend wird das Wirbelbett des beschichteten Percarbonats durch ein kaltes Gas abgekühlt. Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel wird heißes geschmolzenes Überzugsmittel in eine heiße Teilchenschicht eingebracht und mechanisch geschüttelt, zum Beispiel in einem Lodige-Morton-Mixer, anschließend läßt man abkühlen. Auch beim Einsatz der festen Hüllmittel zusammen mit organischen Lösungsmitteln ist eine nicht unbeträchtliche thermische Belastung des Natriumpercarbonats

erforderlich. So wird beispielsweise eine nicht-wäßrige Lösung des Überzugsmittels über die sich in einem Wirbelbett bewegenden Partikel gesprüht, wobei ständig heiße Luft eingeblasen wird, um das Lösungsmittel abzudampfen. Vergleichbare Vorschläge zeigt die EP 030 759.

Natriumpercarbonat wird mit Heißluft (ca. 90 bis 100°C) in einer Wirbelschicht gehalten und dann mit einer Schmelze der Hüllsubstanzen überzogen, anschließend wird abgekühlt. Als Hüllsubstanzen werden hier neben Fettsäuren und Fettalkoholen auch langkettige Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Sowohl hier wie in der Lehre der zuvor genannten deutschen Offenlegungsschrift ist vom gewählten Verfahrenstyp her davon auszugehen, daß durch die thermische Beanspruchung des festen Natriumpercarbonatteilchens im Prozeß des Schmelzauftrages der Hüllsubstanz doch eine soweit gehende thermische Beanspruchung der Kernmasse stattfindet, daß eine beginnende Peroxidzersetzung unter Bildung des Zersetzungsproduktes Wasser und dessen Inklusion in das umhüllte Percarbonat-Partikel stattfinden.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus ein Schmelzbeschichtungsverfahren für feinteiliges Natriumpercarbonat mit bei Normalbedingungen festen Hüllsubstanzen vorzuschlagen, das die Möglichkeit eröffnet, in bisher nicht bekannter Weise die verschiedenartigen Fehlerquellen bei der Gewinnung eines nachhaltig lagerstabilen Percarbonatproduktes einzuschränken oder gar auszuschließen. Die Erfindung will darüberhinaus einen Verfahrenstyp zur Verfügung stellen, der zur Gewinnung der großtechnisch benötigten Mengen eines derart stabilisierten Produkts auf Natriumpercarbonat-Basis geeignet ist. Dieser letzte Gesichtspunkt hat für die praktische Brauchbarkeit einer technischen Lehre entscheidungserhebliche Bedeutung. Alleine der Bereich des Perborataustausches durch Natriumpercarbonat im Sektor der Textilwaschmittel läßt nur solche Konzeptionen als aussichtsreich erscheinen, die mit technisch und wirtschaftlich vertretbarem Aufwand eine Inhibierung und Stabilisierung des feinteiligen Natriumpercarbonats in großtechnischen Mengen ermöglichen.

4

#### Der Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der erfindungsgemäßen Lehre ist damit die Anwendung des Verfahrens zum Schmelzauftrag eines bei Raumtemperatur festen Beschichtungsmittels auf feinteilige Feststoffe, bei dem das feinteilige Feststoffgut in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Beschichtungsmittels geschleudert wird, zur wasserfreien Umhüllung von festem Natriumpercarbonat mit einem hydrophobierenden Schutzmantel des bei Raumtemperatur festen Beschichtungsmaterials. In einer bevorzugten Ausführungsform wird in diesem Verfahren mit Verweilzeiten des Natriumpercarbonats in der erschmolzenen Sprühnebelzone von höchstens etwa einer Sekunde und vorzugsweise unterhalb einer Sekunde gearbeitet. Es ist weiterhin in einer wichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre vorgesehen, das frisch umhüllte Natriumpercarbonat-Partikel unmittelbar zu kühlen, wobei hier ein Kühlgasstrom auf Basis Luft/Flüssig-Stickstoff ein bevorzugtes Arbeitsmittel im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns ist.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform das als praktisch nicht agglomeriertes rieselfähiges Gut vorliegende und mit einer Schutzhülle eines wasserabweisenden Beschichtungsmittels ausgerüstete Natriumpercarbonat-Pulver, das auch im Natriumpercarbonat-Kern und/oder im Hüllmaterial zusätzlich bekannte Stabilisatoren für Natriumpercarbonat enthalten kann und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnen worden ist.

# Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Lichte der eingangs geschilderten komplexen Schwierigkeiten einleuchtend: Das feinteilige Feststoffgut auf Natriumpercarbonat-Basis wird – ohne die Notwendigkeit des Erhitzens der Feststoffpartikel – bei Normaltemperatur oder gewünschtenfalls auch als zuvor abgekühltes Feststoffgut durch eine Sprühnebelzone des geschmolzenen Beschichtungsmittels geschleudert. Der

notwendige Temperatureintrag im erfindungsgemäßen Verfahren beschränkt sich damit auf das Schmelzen des Hüllmaterials, das als Sprühnebel mit steuerbarer Dichte des feindispersen Flüssiganteils in dieser Sprühnebelzone zur Interaktion mit der Feststoffoberfläche bereit steht. Diese Sprühnebelzone des geschmolzenen Beschichtungsmittels wird dabei ebenfalls kontinuierlich erzeugt, so daß im insgesamt kontinuierlichen Verfahrensfluß praktisch beliebige Mengen an umhülltem Natriumpercarbonat großtechnisch erzeugt werden können.

Die Kontaktzeit des individuellen Feststoffteilchens im Kontakt mit der Sprühnebelzone des erschmolzenen Hüllmaterials ist extrem kurz bemessen und liegt höchstens im Bereich von Sekunden, vorzugsweise im Bereich von maximal einer Sekunde, macht aber üblicherweise nur Bruchteile einer Sekunde aus. So reichen im allgemeinen Kontaktzeiten des individuellen Feststoffpartikels mit der Sprühnebelzone im Bereich bis etwa 0,5 Sekunden völlig aus, um einen hinreichenden Auftrag an disperser Flüssigphase auf der Feststoffpartikeloberfläche sicherzustellen, der das Feststoffpartikel abdichtend umhüllt und dabei auch in seiner individuellen Materialdicke noch gesteuert werden kann. Die damit verbundene Aufheizung der Kernsubstanz beschränkt sich auf den Wärmebetrag, der über den auf die Feststoffoberfläche aufkondensierten Schmelzanteil abgegeben wird. Hier sieht das erfindungsgemäße Verfahren eine wichtige zusätzliche Hilfsmaßnahme vor:

Das frisch beschichtete feinpartikuläre Gut wird in der bevorzugten Verfahrensführung unmittelbar in einem Kühlgasstrom aufgenommen, der nach Menge, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur des Hilfsgasstromes derart reguliert wird, daß eine praktisch sofortige Erstarrung und Kühlung des feinen als Schmelzphase aufgetragenen Mantels des Hüllmaterials sichergestellt ist. Als besonders geeignetes Hilfsgas hat sich hier vorgekühlte Luft erwiesen, wobei in einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung Kühlgasströme zum Einsatz kommen, die durch Abmischung von Luft

mit entsprechenden Mengen an Flüssig-Stickstoff auf die unter den jeweiligen Verfahrensbedingungen geforderten Kühltemperaturen eingestellt worden sind. Erfindungsgemäß wird damit zweierlei erreicht: Noch vorhandene fühlbare Wärme aus der aufgetragenen Umhüllung des Einzelpartikels wird in den Kühlgasstrom abgeführt und damit dem Übertritt in das Natriumpercarbonat-Partikel entzogen. Damit kann eine unerwünschte thermische Beanspruchung des zu umhüllenden temperatursensitiven Gutes mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Zum anderen führt die Schockkühlung des beschichteten Gutes zu so weit gehender Erhärtung des aufgetragenen Hüllmaterials, daß unerwünschte Verklebungen und Agglomerierungen des pulverförmigen Materials zuverlässig ausgeschlossen werden können. In diesem Zusammenhang sind weiterführende Elemente der erfindungsgemäßen Lehre zu berücksichtigen auf die im nachfolgenden noch eingegangen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren greift mit den hier dargestellten Elementen auf einen Verfahrenstyp zurück, wie er beispielsweise aus der EP 048 312 seit nahezu 10 Jahren bekannt ist. Beschrieben wird in dieser Druckschrift ein Verfahren und die hierfür geeignete Vorrichtung zum kontinuierlichen Mischen einer Flüssigphase und einer pulverförmigen Phase unter Ausbildung im wesentlichen homogener Gemische. Geschildert ist in dieser Druckschrift eine radförmig ausgebildete Mischvorrichtung, in der zwei individuell ausgebildete und anzutreibende radförmige Scheiben übereinander gelagert sind. Der einen Scheibe wird das Feststoffpulver zugeführt, die darunter liegende Scheibe wird mit der flüssigen Komponente beaufschlagt. Beide Scheiben laufen mit hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten die im Bereich von einigen 100 bis einigen 1.000 UpM liegen können und zum Beispiel 1.000 bis 5.000 UpM betragen. Die jeweils beaufschlagten Scheibenflächen und insbesondere der Rand der die Flüssigkeit tragenden Scheibe sind so ausgestaltet, daß einerseits die Sprühnebelzone vom Rand des mit hoher Umdrehungsgeschwindigkeit laufenden Rades abgeschleudert und kontinuierlich nachgebildet wird, zum anderen wird das dem anderen radförmigen Element kontinuierlich zugeführte Feststoffpulver durch diese Sprühnebelzone der Flüssigphase hindurchgeschleudert. Aufgrund der hohen Arbeitsgeschwindigkeiten beider Teilelemente kommt es zu dem sehr kurzfristigen Zeitraum der Berührung der zwei Materialphasen miteinander und damit zu dem auch erfindungsgemäß angestrebten Ergebnis des zeitlich nur sehr kurzen Kontakts der Feststoffteilchen mit der warmen beziehungsweise heißen Sprühnebelphase.

Vorrichtungen der hier geschilderten Art haben sich als brauchbar, gerade auch für die Lösung der erfindungsgemäßen komplexen Aufgabenstellung erwiesen, wie sie eingangs geschildert worden ist. Daß sich gerade hier neue Möglichkeiten für die verbesserte Ausbildung eines stabilisierten feinpulvrigen Natriumpercarbonats mit hoher Lagerbeständigkeit bei hohem Erhaltungsgrad des Peroxidgehaltes anbieten ist von der Fachwelt bisher ersichtlich nicht erkannt worden. Eine weiterführende Anwendung der Vorrichtung aus der EP 048 312 ist beispielsweise in der EP 306 465 beschrieben. Hier sollen insbesondere organische Komponenten wie Enzyme, Penicillinverbindungen oder andere Antibiotika, Vitamine, Mikroorganismenkulturen und dergleichen mit Schmelzen von Fetten, Paraffinen, Fettsäureestern, Polyethylenglykol, Fettsäuren und dergleichen überzogen werden. Durchweg handelt es sich dabei nicht um Produkte von der Art des Natriumpercarbonats für dessen Einsatz beispielsweise in Textilwaschmitteln und/oder Reinigungsmitteln, sondern um Produkte beziehungsweise Entwicklungen aus dem Bereich insbesondere pharmazeutischer Produkte. Sowohl nach Art als auch nach geforderter Menge des herzustellenden Gutes sind hier Vergleiche nicht möglich.

Wenn auch die Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lehre in Vorrichtungen der zuletzt geschilderten Art besonders gut möglich ist, so ist das Arbeiten im erfindungsgemäßen Sinne hierauf nicht beschränkt. Wesentlich sind für das erfindungsgemäße Arbeiten die Einhaltung der geschilderten Hauptelemente: Das in kontinuierlichem Strom zugeführte feinteilige Pulver

auf Natriumpercarbonat-Basis wird durch eine ebenfalls in kontinuierlichem Verfahren erzeugte Sprühnebelzone geschleudert, so daß im kurzen Kontaktzeitraum die Beladung des individuellen Feststoffpartikels mit Schmelzphase stattfindet, dann aber unmittelbar das Feststoffpartikel die Sprühnebelzone verläßt und hier bevorzugt vom Kühlgasstrom aufgenommen wird.

Als Beschichtungsmaterialien für den Aufbau der Schmelz-Sprühnebelzone eignen sich alle für den hier betroffenen Arbeitszweck vorbekannten insbesondere wasserfreien organischen Substanzen, die aus ihrer Beschaffenheit heraus einerseits zum Aufbau der Sprühnebelzone und andererseits zur Ausbildung des unter Normalbedingungen festen und hinreichend wasserdichten Schutzüberzugs auf dem Feststoffteilchen geeignet sind. Bevorzugt wird im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens hier einem weiterführenden Ziel entsprochen: Ökologische Überlegungen lassen es heute insbesondere im Bereich der in großen Mengen zum praktischen Einsatz kommenden Chemikalien beziehungsweise Chemikaliengemische als wünschenswert erscheinen, daß eine hinreichende Umweltverträglichkeit der Einzelkomponenten solcher Wirkstoffmischungen sichergestellt ist. Für Wasch- und Reinigungsmittel bedeutet das insbesondere, daß als ökologisch verträgliche Waschmittelbestandteile insbesondere in der Abwasseraufbereitung leicht abbaubare Komponenten eingesetzt beziehungsweise mitverwendet werden.

Die rein technische Funktion des hinreichenden Umhüllens und Verschließens eines Natriumpercarbonat-Partikels kann beispielsweise mit geeigneten Paraffinwachsen erzielt werden. Ökologische Überlegungen können es jedoch als wünschenswert erscheinen lassen, daß solche wenigstens überwiegend paraffinischen Komponenten im Molekülverband wenigstens mit einer funktionellen Gruppe versehen sind, die den bakteriologischen Angriff und damit den natürlichen Abbau solcher Komponenten ermöglicht. Bekannte funktionelle Gruppen für den aeroben und gegebenenfalls auch anaeroben Abbau sind bekanntlich Vertreter aus der Klasse Carboxyl-, Alkohol-, Etherund/oder Estergruppen. Besonders geeignete Beschichtungsmittel im Sinne

des erfindungsgemäßen Handels sind damit in einer Ausführungsform Verbindungen dieser Art, die im wenigstens überwiegenden Anteil des Moleküls paraffinartige Struktur aufweisen, jedoch im Molekül wenigstens eine dieser funktionellen Gruppen enthalten.

Die Festpunkttemperaturen beziehungsweise die Erstarrungstemperaturen oder Erstarrungsbereiche der Beschichtungsmittel liegen im allgemeinen bei wenigstens etwa 35°C und zweckmäßigerweise oberhalb 40°C. Es hat sich als möglich erwiesen, Beschichtungsmittel mit Festpunkttemperaturen beziehungsweise Schmelzpunkten und Erstarrungstemperaturen bis zu etwa 150°C einzusetzen, wobei sich als besonders geeignet Vertreter der hier betroffenen Verbindungen mit Schmelzpunkten und Erstarrungstemperaturen im Bereich von etwa 45 bis 110°C erwiesen haben. Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, daß das den Überzug bildende organische Material Festpunkte bei oder oberhalb etwa 50°C besitzt.

In diesem Zusammenhang ist ein weiteres Element der Erfindung für das bevorzugte technische Handeln zu berücksichtigen: Unter Berücksichtigung der großtechnisch benötigten Mengen der hier betroffenen schichtbildenden Hilfsstoffe kommen als Einsatzmaterialien in der Regel nicht reine Einstoffe sondern Stoffgemische zum Einsatz, die mehr oder weniger stark unterschiedliche Schmelz- und/oder Erweichungspunkte haben. Das Mischgut zeigt dementsprechend in aller Regel keinen konkreten Schmelz- beziehungsweise Festpunkt, sondern üblicherweise einen mehr oder weniger breiten Festpunktsbereich. Für die Optimierung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es wichtig sein, vergleichsweise enge Festpunkts- oder Erstarrungsbereiche in dem einzusetzenden Beschichtungsmittel auszuwählen beziehungsweise vorzugeben. So wird in der bevorzugten Ausführungsform ein - in der Regel aus einer Mehrzahl von individuellen Komponenten zusammengesetztes - Beschichtungsmittelgemisch mit einem Festpunktsbereich von nicht mehr als etwa 10°C und insbesondere von nicht mehr als etwa 5°C eingesetzt. In

e 🛊 🔞 1

einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung zeigen die erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungsmittel Festpunktsbereiche nicht mehr als etwa 3°C.

In einer wichtigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Temperatur des geschmolzenen und in Form einer Sprühnebelzone verteilten Beschichtungsmittels auf die Erstarrungstemperaturen beziehungsweise Festpunktsbereiche des Beschichtungsmittels wie folgt abgestimmt: Es ist in der Regel zweckmäßig die Temperatur der geschmolzenen Beschichtungsmasse in der Sprühnebelzone wenigstens etwa 5 bis 10°C oberhalb der Erstarrungstemperaturen beziehungsweise Festpunktsbereiche dieser Beschichtungsmasse einzustellen. Auf der anderen Seite ist es aber ebenfalls bevorzugt keine zu hohen Temperaturen -wiederum bezogen auf den Erstarrungsbereich der Beschichtungsmasse - zu wählen. Besonders geeignete Temperaturbereiche für die Flüssigkeitströpfchen in der Sprühnebelzone liegen damit etwa im Bereich von 10 bis 50°C oberhalb der Erstarrungstemperaturen der Beschichtungsmasse und insbesondere im Temperaturbereich von etwa 15 bis 35°C oberhalb dieser Maßzahlen.

Konkrete Beispiele für Beschichtungsmittel im Sinne der Erfindung sind langkettige gesättigte Carbonsäuren und/oder entsprechende gesättigte Alkohole. Üblicherweise enthalten Komponenten dieser Art bis zu etwa 24 C-Atome im Molekül. Geeignet sind vergleichbare Ester, insbesondere auch Wachsester auf Basis langkettiger monofunktioneller Carbonsäuren und entsprechender Alkohole wie Bienenwachs oder Carnauberwachs. Mischungen verschiedener Wachse oder solcher Wachse mit monofunktionellen langkettigen Alkoholen wie Hexadeanol haben sich als sehr geeignet erwiesen. Anstelle der hier genannten Wachse auf Naturstoffbasis können für die großtechnische Verwertung insbesondere auch vergleichbare synthetische Wachsester Verwendung finden. Andere geeignete wasserunlösliche Hüllsubstanzen sind Fettsäureglycerinester, Fettsäurealkanolamide aber auch Polyethylenglykol-

verbindungen höheren Molekulargewichts, beispielsweise PEG 12.000. Besonders geeignete Beschichtungsmittel sind wie schon angegeben Verbindungen, die in der Abwasseraufbereitung leicht abbaubar sind, wobei hier wenigstens überwiegend geradkettige Carbonsäuren, Carbonsäureester, Alkohole und/oder Ether der angegebenen Festpunktbereiche bevorzugt sind. Materialien die zum wenigstens überwiegenden Anteil natürlichen Ursprungs sind können beispielsweise aus ökologischen Überlegungen besondere Bedeutung haben.

Die das Natriumpercarbonat-Korn verkapselnde Hülle kann einschichtig aber auch gewünschtenfalls mehrlagig ausgebildet sein. In dieser zuletzt genannten Ausführungform wird zweckmäßigerweise wenigstens die unmittelbar mit dem Natriumpercarbonat in Berührung stehende Materialschicht der Hülle im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgetragen. Die darüber angeordnete(n) weitere(n) Lage(n) sind aus dem gleichen oder einem anderen Hüllmaterial als die erste Schicht ausgebildet. Die Form des Auftrages solcher zusätzlicher Hüllschichten kann im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt werden, es ist aber auch möglich, hier ganz andere Beschichtungsmethoden einzusetzen, die durch die im erfindungsgemäßen Sinne aufgebrachte erste Trennschicht jetzt vergleichsweise problemlos verwendet werden können. So beschreibt beispielsweise die ältere deutsche Patentanmeldung P 41 09 953.2 der Anmelderin ein verkapseltes feinpartikuläres Natriumpercarbonat mit erhöhter Lagerbeständigkeit gegenüber Peroxidverlust, das mit einer 1-schaligen oder bevorzugt mehrschichtigen geschlossenen Schutzhülle umfaßt ist, die wenigstens anteilig aufgetrocknete wasserlösliche Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs mit einer Glasübergangstemperatur enthalten, die wenigstens 10°C oberhalb der Arbeitstemperatur beim Auftrag der wäßrigen Polymerlösung liegt und mittels einer wäßrigen Zubereitungsform des Polymeren aufgebracht worden ist. Die Kombination eines solchen Verfahrenschritts mit der erfindungsgemäßen Lehre ist möglich, ohne die dargestellten Vorteile der erfindungsgemäßen Lehre aufgeben zu müssen. Die im Sinne des erfindungsgemäßen Schmelzauftrags erste Schichtlage der Umhüllung wirkt als Barriere gegen einen unerwünschten Wassereintritt in das Percarbonat-Korn, so daß die vollständige Abtrocknung des als Hilfsmittel eingetragenen Wassers möglich wird. Der Gegenstand der Erfindung umfaßt damit die Kombination der hier beanspruchten Lehre mit der Offenbarung der älteren Anmeldung P 41 09 953.2. Der Gegenstand dieser älteren Anmeldung wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der erfindungsgemäßen Offenbarung gemacht.

Eine weitere Möglichkeit liegt in der Kombination der erfindungsgemäßen Lehre mit den Maßnahmen der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 09 954.0 der Anmelderin, deren Offenbarung hiermit ebenfalls ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht wird. Beschrieben ist dort die Ausbildung der Umhüllung von Percarbonat mit langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit wenigstens 8 C-Atomen, wobei das Kennzeichen darin liegt, daß die Hüllsubstanz zumindest teilweise aus einem Gemisch von

- a) mindestens einer unterhalb 35°C schmelzenden Carbonsäure und
- b) mindestens einer bei 35° oder darüber schmelzenden Carbonsäure

besteht. Der Auftrag einer solchen Schutzschicht oder wenigstens ihrer innersten Lage kann im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens aus der Sprühnebelzone des geschmolzenen Beschichtungsmittels erfolgen. Bei mehrlagigem Schalenaufbau können die äußeren Schichten der Hülle aber auch durch andere in der genannten älteren Anmeldung zitierte Auftragsverfahren aufgebracht werden.

Eine weitere, besonders bevorzugte Variante besteht darin, als Hüllsubstanz im erfindungsgemäßen Verfahren ein Gemisch von Substanzen aufzutragen, das bei Anwendung in einer Waschflotte schaumregulierend wirkt. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch, wie es in der deutschen Patentanmeldung 37 32 947 beschrieben ist, deren Offenbarung in diesem Umfang deshalb mit zur Offenbarung der vorliegenden Anmeldung zu rechnen ist. Es handelt sich dabei um ein Entschäumergemisch, das frei ist von Siloxanpolymeren und emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden und ein homogenes Gemisch folgender Bestandteile darstellt:

- (a) 25 bis 60 Gewichtsprozent eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches,
- (b) 10 bis 60 Gewichtsprozent mikrokristallinen Paraffinwachses, wobei die nach der Differential-Thermo-Analyse (DTA) bestimmten Anteile an flüssigen Bestandteilen in dem Gemisch aus (a) und (b) bei -15 °C 0 %, bei 0 °C 0 % bis 5 %, bei 25 °C 2 % bis 25 %, bei 50 °C 20 % bis 80 %, bei 75 °C 80 % bis 100 % und oberhalb 90 °C 100 % betragen sollen,
- (c) 5 bis 20 Gewichtsprozent eines von  $C_{2-7}$ -Diaminen und gesättigten  $C_{12-22}$ -Fettsäuren abgeleiteten Diamids, das in feinverteilter Form vorliegt und eine Teilchengröße von weniger als 50  $\mu$ m aufweist, wobei mindestens 90 % der Teilchen kleiner als 30  $\mu$ m sind.

Während in der DE 37 32 947 auf die Unverträglichkeit des Entschäumergemischs mit alkalisch reagierenden Trägersubstanzen, wie Natriumcarbonat hingewiesen wird, wurde jetzt überraschend festgestellt, daß Natriumpercarbonat mit dem Gemisch verträglich ist, obwohl es dem Natriumcarbonat an Alkalität nicht nachsteht.

Als zusätzlicher Vorteil neben der Stabilisierung des Percarbonats ist bei Verwendung des Entschäumergemischs als Hüllmaterial für das Natriumpercarbonat in erster Linie die Tatsache zu sehen, daß die Mengenverhältnisse von Natriumpercarbonat und darauf aufgebrachtem Entschäumergemisch sich ohne weiteres so einstellen lassen, daß bei Verwendung des so umhüllten

Percarbonats in einem Vollwaschmittel beide Komponenten in den Mengen eingebracht werden, wie sie auch in der Waschlauge benötigt werden. Dies trifft für die in der DE 37 32 947 genannten Kombinationen des Entschäumergemischs mit anderen Kernmaterialien (Trägerstoffen) im allgemeinen nicht zu, so daß dort in der Regel Neutralsalze wie Natriumsulfat, die in modernen Waschmitteln als unnötige Ballaststoffe betrachtet werden, den größten Teil des Trägermaterials ausmachten.

Die in dem Entschäumergemisch enthaltenen Paraffinwachse stellen im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelz- oder Erstarrungspunkt dar. Man bestimmt ihren Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (siehe Zeitschrift "The Analyst" <u>87</u> (1962), Seite 420 - 434).

Als Komponente (a) eignen sich Weich- und Hartparaffine sowie deren Gemische, die ein wenig ausgeprägtes Kristallisationsverhalten zeigen und im allgemeinen einen Erweichungs- und Schmelzbereich zwischen 10° und 60°C, vorzugsweise 20 ° bis 55 °C aufweisen. Derartige Paraffine und Paraffingemische sind z.B. unter der Bezeichnung Petrolatum, Vaseline sowie Hartbeziehungsweise Tafelparaffine im Handel. Bei der Auswahl der Paraffinfraktionen beziehungsweise der aus einzelnen Paraffinfraktionen zusammengesetzten Mittel ist darauf zu achten, daß innerhalb der angegebenen und durch DTA bestimmten Temperaturbereiche sowohl noch festes als auch flüssiges Material vorliegt. Man erreicht dies beispielsweise durch Auswahl geeigneter Paraffinfraktionen beziehungsweise durch Mischen entsprechender Anteile an halbfesten Weichparaffinen und Hartparaffinen. Geeignete Gemische enthalten z. B. 1 bis 3 Gewichtsteile Weichparaffin (Vaseline) mit einem Erweichungs- und Schmelzbereich von 25 ° bis 42 °C. vorzugsweise 30 ° bis 40 °C, und 3 bis 1 Gewichtsteilen Hartparaffin (Tafelparaffin) vom Erweichungs- und Schmelzbereicht von 40 ° bis 60 °C, vorzugsweise 42 ° bis 55 °C.

Der Anteil der Komponenten (a) an dem Entschäumergemisch beträgt im allgemeinen 5 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gewichtsprozent. Als Komponente (b) kommen bekannte mikrokristalline Paraffinwachse in Frage, die einen Schmelzbereich von 55 ° bis 90 °C, vorzugsweise von 60 ° bis 80 °C aufweisen. Derartige mikrokristalline Wachse sind z. B. Bestandteil von Montanwachsen beziehungsweise hochschmelzenden Erdölfraktionen (Ceresin) und zeichnen sich durch einen Gehalt an verzweigten und cyclischen Paraffinen aus. Ihr Anteil an dem Entschäumergemisch beträgt im allgemeinen 20 bis 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise 25 bis 60 Gewichtsprozent.

Art und Menge der Bestandteile (a) und (b) sollen im Rahmen der angegebenen Parameter so ausgewählt werden, daß die nach der Differential-Thermo-Analyse (DTA) bestimmten Anteile zu festen und flüssigen Bestandteile in dem Wachsgemisch in Abhängigkeit von der Temperatur vorzugsweise die folgende Verteilung zeigen:

°C		flü	ssig		fest	;			
0	0	0	- 2	%	100	_	98	%	4.
25	•	2	- 15	%	98	-	85	%	
50	•	30	- 70	%	70	-	30	%	
75	•	95	- 99	%	1	_	5	%	
80	0	100		%	0			%	

Die obige Verteilung berücksichtigt die Tatsache, daß auch solche Paraffingemische, die bei Raumtemperatur fest erscheinen beziehungsweise nicht fließen, gewisse Anteile an flüssigen Paraffinen enthalten.

Komponente (c) besteht aus Bis-amiden, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie in

natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten fetten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, enthalten sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bis-amide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

Die Bis-amide, die in dem Paraffingemisch nicht löslich sind, müssen in feinverteilter Form vorliegen und eine Korngröße von weniger als 50  $\mu$ m aufweisen, wobei mindestens 90 % der Partikel eine Korngröße von weniger als 30  $\mu$ m besitzen sollen. Vorzugsweise liegt die maximale Korngröße der Partikel unter 20  $\mu$ m, wobei mindestens 50 %, insbesondere mindestens 75 % der Partikel kleiner als 10  $\mu$ m sind. Diese Angaben hinsichtlich der Partikelgröße beziehen sich auf die bekannte Bestimmungsmethode mit dem "Coulter Counter".

Die Herstellung des Entschäumungsgemisches kann in dieser Weise erfolgen, daß man in eine Schmelze der Bestandteile (a) und (b) das feinteilige Bis-amid (Komponente c) einträgt und durch intensives Vermischen darin homogenisiert. Die Schmelze sollte dazu eine Temperatur von mindestens 90 °C und höchstens 200 °C aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur 100 ° bis 150 °C. Wesentlich für eine gute Wirksamkeit des Entschäumers ist das Vorliegen einer stabilen Dispersion der Bis-amid-Teilchen in der Paraffinmatrix, was durch eine der Erfindungsdefinition entsprechende Teilchengröße bewirkt wird. Zwecks Erzielung dieses Dispersionszustandes kann man ein Bis-amid einsetzen und dispergieren, das von vorneherein die entsprechende Teilchengröße aufweist, oder man verwendet ein grobteiligeres Ausgangsmaterial und unterwirft die Schmelze einer Mahlbehandlung mittels Kolloidmühlen, Zahnmühlen oder Kugelmühlen, bis die erwünschte Teilchengröße erreicht ist. Hierbei handelt es sich um eine bevorzugte Arbeitsweise.

Auch ein vollständiges Aufschmelzen der Bis-amide in der Paraffinschmelze und anschließendes schnelles Abkühlen auf Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes der Bis-amide unter gleichzeitigem Homogenisieren der Schmelze kann zu einer entsprechend feinen Kornverteilung der Bis-amide führen. Bei der Wahl der Schmelztemperatur ist zu berücksichtigen, daß der mittels DTA bestimmte Schmelzbereich von technischem Bis-stearoylethylendiamin in der Paraffinschmelze etwa im Bereich von 123 bis 137 °C und der von Bis-stearoylhexamethylendiamin im Bereich von 132 bis 141 °C liegt. Für die entsprechenden Bis-myristoylamide liegen die jeweiligen Temperaturbereiche bei 119 bis 135 °C und 130 bis 138 °C. Unterhalb des Erstarrungsbereiches sind die Bis-amide in der Paraffinschmelze praktisch unlöslich.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Gemische mit besonders hoher Entschäumerwirkung erhalten werden, wenn man nicht die Bis-amide selbst, sondern die zu ihrer Herstellung benötigten Ausgangsstoffe, d. h. die Diamine und Fettsäuren bzw. deren funktionellen Derivate in der Paraffinschmelze dispergiert und durch geeignete Reaktionsführung zu den Bis-amiden umsetzt. Als funktionelle Derivate kommen z. B. die Anhydride, Chloride, Bromide oder Ester, z. B. die Methylester in Frage. Das Molverhältnis von Diamin zu Fettsäure kann zwischen 1: 1,5 bis 1: 2,2, vorzugsweise 1: 1,8 bis 1: 2 betragen. Ein Überschuß eines der Reaktionspartner kann ohne Nachteile im Gemisch verbleiben.

Die Amidierungsreaktion kann durch Zusatz geeigneter Katalysatoren beschleunigt werden. Sofern freie Fettsäuren eingesetzt werden, eignen sich vorzugsweise acide Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure oder Hydroxybenzosulfonsäure. Der Anteil des Katalysators beträgt zweckmäßigerweise 2 bis 12 Mol-%, bezogen auf Mol herzustellendes Bis-amid. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Entschäumerwirkung des Endproduktes mit steigender Katalysatormenge tendenziell zunimmt. Dies ist möglicherweise auf die Bildung von Nebenprodukten unter Einbeziehung des Katalysators

zurückzuführen, die in dem Entschäumergemisch verbleiben. Vorzugsweise beträgt der Anteil des Katalysators 3 bis 10 Mol-%, bezogen auf Bis-amid.

Die Umsetzung erfolgt bei erhöhten Temperaturen, z. B. bei 100 bis 150 °C unter gleichzeitigem Durchmischen des Reaktionsgutes und Abdestillieren des enstehenden Reaktionswassers oder der sonstigen flüchtigen Reaktionsprodukte, wie Methanol bei Einsatz von Fettsäuremethylestern. Durch Einleiten inerter Gase, wie Stickstoff, kann das Austreiben der flüchtigen Bestandteile gefördert werden. Zweckmäßigerweise wird die Temperatur mit fortschreitender Umsetzung gesteigert. Reste an flüchtigen Bestandteilen können durch Unterdruck entfernt werden. Das erhaltene Gemisch aus Bisamiden und Paraffinen, das die Bis-amide in besonders feiner Verteilung enthält, kann unmittelbar weiter verarbeitet werden.

Die Schutzschicht um das Percarbonat-Korn wird gewöhnlich in einer Menge von wenigstens etwa 1 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von wenigstens etwa 2 Gew.-% - bezogen auf Fertigprodukt - aufgebracht. Es kann dabei zweckmäßig sein auch größere Mengen, beispielsweise wenigstens etwa 5 Gew.-% der Beschichtungsmasse, auf dem Korn vorzusehen. In der Regel wird selbst im mehrlagigen Materialantrag allerdings insgesamt nicht mehr als etwa 15 - 20 Gew.-% an Beschichtungsmasse vorliegen - Gew.-% wieder bezogen auf Fertigprodukt. Von dem oben beschriebenen Entschäumergemisch werden vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% aufgebracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Umhüllung eines feinteiligen Natriumpercarbonats, insbesondere mit Teilchengrößen im Bereich von etwa 0,1 bis 2 mm Durchmesser. Korngrößen zwischen etwa 0,2 und etwa 0,8 mm können aus anwendungstechnischen Überlegungen besonders geeignet sein. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht den Auftrag und die Verfestigung der Schutzhülle um entsprechend vorgebildetes kristallines Material ohne substantielle zusätzliche Agglomeration zu größeren Teilchen, auf der an-

deren Seite gibt das erfindungsgemäße Verfahren durchaus die Möglichkeit durch Variation der Verfahrensparameter im Beschichtungsvorgang auch eine gezielte Agglomeration zu vorbestimmbaren Teilchengrößen zu verwirklichen.

Als Percarbonat für die Behandlung im erfindungsgemäßen Verfahren wird üblicherweise kristallines Material eingesetzt. Geeignet sind sowohl hoch-reine Oualitäten als auch technische Oualitäten, wie sie von verschiedenen Herstellern angeboten werden. Die technischen Qualitäten enthalten dabei in der Mehrzahl bereits Zusätze, die während des Herstellprozesses oder der anschließenden Granulierung des Materials zur Verbesserung der Kristalleigenschaften, der Stabilität, der Rieselfähigkeit oder anderer Eigenschaften eingearbeitet worden sind. Bei diesen Zusätzen, die in der Größenordnung von einigen Gewichtsprozenten in den technischen Produkten enthalten sind, handelt es sich in den meisten Fällen um anorganische Verbindungen, in erster Linie Chloride, Silikate oder Phosphate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Der Aktivsauerstoffgehalt, der beim reinen Natriumpercarbonat 15,3 Gew.-% beträgt, liegt in den technischen Qualitäten im allgemeinen zwischen etwa 13 und etwa 14,5 Gew.-%. Dem Natriumpercarbonat und/oder dem Hüllmaterial können in an sich bekannter Weise Komplexbildner als Stabilisatoren - beispielsweise Polycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren oder Aminopolycarbonsäuren oder deren Salze - und andere Hilfs- und Zusatzmittel beigefügt werden.

#### Beispiele

In einer Vorrichtung gemäß der EP-A1 048 312 wird feinkristallines Natriumpercarbonat (durchschnittliche Teilchengröße etwa 0,5 mm) als Feststoffphase zugeführt, während in einer Versuchsreihe unterschiedliche Hüllsubstanzen als Schmelzphase zum Aufbau des Sprühnebels eingesetzt werden. Die nachfolgenden Hüllsubstanzen werden dabei in jeweils 1-schichtigem Auftrag und in einer Menge von 10 Gew.-% auf die zu umhüllenden Natriumpercarbonatteilchen aufgetragen: Polyethylenglykol 12.000, Bienenwachs und ein wachsartiges paraffinisches Kohlenwasserstoffgemisch (Paraffin 4230). Die Erstarrungsbereiche dieser Hüllsubstanzen sind die folgenden: PEG 12.000 58 bis 62 °C; Bienenwachs 60 bis 66 °C und Paraffin 4230 42 bis 44 °C.

Als Schmelz- und Arbeitstemperatur zum Aufbau der Sprühnebelzone werden in dem erschmolzenen Gut Temperaturen ca. 20 °C oberhalb des jeweiligen Erstarrungsbereichs eingestellt.

Bei einer Umlaufleistung der Turbine von ca. 3.000 UpM wird das die Sprühnebelzone verlassende beschichtete Feststoffmaterial in einer Kühlstrecke von ca. 2 m Länge mittels Kaltluft einer sofortigen Schockkühlung unterworfen.

Bei den Versuchsserien A und B werden jeweils unterschiedliche Turbineneinsätze und/oder Durchflußbegrenzer eingesetzt.

Die auf diese Weise gecoateten Natriumpercarbonatteilchen werden in einer ersten Versuchsserie – einmal in einem offenen Glasgefäß und zum anderen in einem verschlossenen Glasgefäß – sowohl bei Raumtemperatur als bei 40 °C über den Zeitraum von insgesamt 6 Wochen gelagert. Der Gehalt an Aktivsauerstoff (AO-Gehalt) wird zu Beginn der Lagerversuche und dann im wöchentlichen Abstand bestimmt. Es werden dabei die Werte der nachfolgenden Tabelle 1 erhalten.

Versuchs-	AO-Gehalt Beginn	Lagerbe- dingungen	AO-Gehalt n.1 Wo.	AO-Gehalt n.2 Wo.	AO-Gehalt AO-Gehalt n.3 Wo. n.4 Wo.	AO-Gehalt n.4 Wo.	AO-Gehalt n.6 Wo.	noch Aktiv %	1
10 % PEG		offen RT	11,80	11,80	11,80	11,76	11,36	96,27	
12.000	11,80	offen 40°C	11,75	11,64	11,50	11,50	11,96	101,36	
(A)		zu RT	11,80	11,80	11,80	11,80	11,31	95,85	
		zu 40°C	11,75	11,68	11,56	11,54	12,32	104,41	
10 % PEG		offen RT	11,06	11,58	11,58	11,58	10,97	94,73	
12.000	11,58	offen 40°C	10,86	11,66	11,52	11,52	11,80	101,90	
· (B)		zu RT	11,20	11,58	11,58	11,58	11,25	97,15	
		zu 40°C	10,94	11,56	11,55	11,55	11,56	99,83	
%° 0		offen RT	10,94	10,92	9,80	8,30	92'6	84,58	
ienen-	11,54	offen 40°C	10,90	10,90	10,82	10,50	10,13	87,78	
rachs		zu RT	10,94	10,26	9,84	8,30	9,31	89'08	
(A)		zu 40°C	10,82	10,81	10,82	10,54	9,58	83,02	

<b>~</b> √[
- 1
asi
=
_
υl
ᇷ
rol
$\vdash$
_
- 1
6
znuc
=1
NI
اب
out.
Σl
ᆧ
71
-
0

Versuchs-	AO-Gehalt Beginn	Lagerbe- dingungen	AO-Gehalt n.1 Wo.	AO-Gehalt n.2 Wo.	AO-Gehalt AO-Gehalt AO-Gehalt n.1 Wo. n.2 Wo. n.3 Wo. n.4 Wo.	AO-Gehalt n.4 Wo.	AO-Gehalt n.6 Wo.	noch Aktiv %	ı
10 %		offen RT	11,58	11,50	11,48	11,44	10,39	89,41	
Bienen-	11,62	offen 40°C	10,01	11,00	96'6	9,94	11,11	95,61	
wachs		zu RT	11,60	11,50	11,46	11,46	10,70	92,08	
(8)		zu 40°C	10,10	11,04	10,00	66'6	10,56	88'06	
10 %		offen RT	10,58	11,92	11,90	11,90	11,63	97,57	
Paraffin	11,92	offen 40°C	10,37	10,37	10,34	10,34	9,28	77,85	
4230		zu RT	10,60	11,92	11,91	11,91	10,62	60'68	
		zu 40°C	10,40	10,38	10,38	10,34	10,13	84,98	

WO 93/04982

In einer weiterführenden Versuchsserie werden die gecoateten Materialien auf Basis von Natriumpercarbonat aus Tabelle 1 mit einem Textilwaschmittel ("Dixan" TP-Abmischung) abgemischt. Auch hier werden die jeweiligen Produktproben sowohl in offenen wie in verschlossenen Glasgefäßen einer bei Raumtemperatur und in Parallelversuchen bei 40°C gelagert. Auch hier wird jeweils der AO-Gehalt zu Beginn der sich über 6 Wochen erstreckenden Lagerversuche und dann im wöchentlichen Abstand bestimmt. Die dabei gefundenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

~	ł
به	l
Ξ	ı
å	l
<u> </u>	l

Tabe 11e 2	<i>:</i>							
Versuchs- Nr.	AO-Gehalt Beginn	Lagerbe- AO-Geha dingungen n.1 Wo.	AO-Gehalt n.l Wo.	AO-Gehalt n.2 Wo.	AO-Gehalt n.3 Wo.	AO-Gehalt n.4 Wo.	AO-Gehalt n.6 Wo.	noch Aktiv
	*	John John John John John John John John						
PEG		offen RT	2,54	2,30	2,04	1,92	1,72	67,72
12.000	2,54	offen 40°C	2,50	2,14	1,82	1,44	1,28	50,39
(A)		zu RT	2,54	2,32	2,08	1,93	2,01	79,13
		zu 40°C	2,52	2,18	1,84	1,46	0,95	37,40
PEK		offen RT	2,60	2,44	2,18	2,04	2,02	77,10
. (8)	2,62	offen 40°C	2,54	2,25	1,90	1,60	1,31	20,00
		zu RT	2,60	2,44	2,20	2,06	1,97	75,19
		zu 40°C	2,56	2,26	1,90	1,64	0,84	32,06
Bienen-		offen RT	2,38	2,18	1,94	1,78	1,83	72.05
wachs	2,54	offen 40°C	2,24	2,02	1,88	1,56	1,65	64,96
(A)		zu RT	2,38	2,18	1,98	1,79	1,96	77,17
		2°0≯ nz	2,26	2,04	1,88	1,57	1,31	51,57

Fortsetzung Tabelle 2

Versuchs-	AO-Gehalt Beginn	Lagerber- AO-Geha dingungen n.1 Wo.	Lagerber- AO-Gehalt dingungen n.1 Wo.	AO-Gehalt n.2 Wo.	AO-Gehalt n.3 Wo.	AO-Gehalt n.4 Wo.	AO-Gehalt n.6 Wo.	noch Aktiv	
									f
Bienen-		offen RT	3,36	2,26	1,98	1,80	1,77	69,41	
،achs	2,55	offen 40°C	2,21	2,16	1,92	1,74	1,61	63,14	
(B)		zu RT	2,36	2,28	1,98	1,83	1,84	72,16	
		zu 40°C	2,24	2,16	1,94	1,77	1,53	00,09	
araffin		offen RI	2,56	2,36	2,20	2,00	2,23	85,77	
1230	2,60	offen 40°C	2,52	2,34	2,08	1,96	2,60	100,00	
		zu RT	2,56	2,38	2,22	2,00	1,92	73,85	
		zu 40°C	2,52	2,36	2,14	2,01	2.80	107.69	

#### Patentansprüche

- 1. Anwendung des Verfahrens zum Schmelzauftrag eines bei Raumtemperatur festen Beschichtungsmittels auf feinteilige Feststoffe, bei dem das feinteilige Feststoffgut in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Beschichtungsmittels geschleudert wird, zur wasserfreien Umhüllung von festem Natriumpercarbonat mit einem hydrophobierenden Schutzmantel des bei Raumtemperatur festen Beschichtungsmaterials.
- Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit Verweilzeiten des Natriumpercarbonats in der erschmolzenen Sprühnebelzone unterhalb einer Sekunde, vorzugsweise unterhalb 0,5 Sekunden, gearbeitet wird.
- 3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das frisch umhüllte Natriumpercarbonat unmittelbar gekühlt wird und zu diesem Zweck vorzugsweise in einem Kühlgasstrom aufgenommen wird.
- 4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kühlgasstrom auf Basis Luft/Flüssig-Stickstoff eingesetzt und bevorzugt in solchen Mengenverhältnissen zugeführt wird, daß im gekühlten Gut Verklebungen über den frisch aufgetragenen Schutzmantel wenigstens weitgehend ausgeschlossen sind.
- 5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit Beschichtungsmitteln auf Basis organischer Verbindungen gearbeitet wird, die im wenigstens überwiegenden Anteil des Moleküls paraffinartige Struktur aufweisen, jedoch bevorzugt im Molekül mit wenigstens einer funktionellen Gruppe aus der Klasse Carboxyl-, Alkohol-, Etherund/oder Estergruppen substituiert sind.

- 6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmittel ein Entschäumergemisch verwendet wird, das frei ist von Siloxanpolymeren und emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden und ein homogenes Gemisch folgender Bestandteile darstellt:
  - (a) 25 bis 60 Gewichtsprozent eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches,
  - (b) 10 bis 60 Gewichtsprozent mikrokristallinen Paraffinwachses, wobei die nach der Differential-Thermo-Analyse (DTA) bestimmten Anteile an flüssigen Bestandteilen in dem Gemisch aus (a) und (b) bei -15 °C 0 %, bei 0 °C 0 % bis 5 %, bei 25 °C 2 % bis 25 %, bei 50 °C 20 % bis 80 %, bei 75 °C 80 % bis 100 % und oberhalb 90 °C 100 % betragen sollen,
  - (c) 5 bis 20 Gewichtsprozent eines von  $C_{2-7}$ -Diaminen und gesättigten  $C_{12-22}$ -Fettsäuren abgeleiteten Diamids, das in feinverteilter Form vorliegt und eine Teilchengröße von weniger als 50  $\mu$ m aufweist, wobei mindestens 90 % der Teilchen kleiner als 30  $\mu$ m sind.
- 7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Beschichtungsmittel mit Festpunkt- beziehungsweise Erstarrungstemperaturen oberhalb 40 °C, vorzugsweise bei etwa oder oberhalb 50 °C gearbeitet wird, die zweckmäßigerweise 150 °C nicht überschreiten und insbesondere im Bereich von etwa 45 bis 110 °C liegen.
- 8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmittel Verbindungen beziehungsweise Stoffgemische mit engem Festpunktbereich eingesetzt werden, der vorzugsweise nicht mehr als etwa 10°C und insbesondere nicht mehr als höchstens etwa 5°C umfaßt.

- 9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der versprühten Beschichtungsmasse in der Sprühnebelzone auf Werte im Bereich von etwa 10 bis 50°C oberhalb der Erstarrungstemperatur beziehungsweise des Erstarrungsbereichs der Beschichtungsmasse eingestellt wird.
- 10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ökologisch verträgliche und insbesondere in der Abwasseraufbereitung leicht abbaubare Beschichtungsmittel eingesetzt werden, wobei wenigstens überwiegend geradkettige Carbonsäuren, Carbonsäureester, Alkohole und/oder Ether des angegebenen Festpunktbereichs bevorzugt sind, aber auch entsprechende PEG-Polymere verwendet werden können.
- 11. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Beschichtungsmaterialien wenigstens überwiegend natürlichen Ursprungs zum Einsatz kommen.
- 12. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse einlagig oder mehrlagig aufgetragen wird, wobei im Falle eines Mehrschichtauftrages der Beschichtungsmasse wenigstens der Auftrag der ersten Lage auf das Natriumpercarbonatteilchen im zuvor beschriebenen wasserfreien Schmelzauftrag erfolgt und hier der Einsatz paraffinartiger Hüllsubstanzen besonders bevorzugt sein kann.
- 13. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht in Mengen von wenigstens etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von wenigstens etwa 5 Gew.-% bezogen auf Fertigprodukt aufgebracht wird, wobei zweckmäßigerweise die Menge der gegebenenfalls mehrlagigen Schutzschicht insgesamt nicht mehr als etwa 15 20 Gew.-% ausmacht.

2

- 14. Mit einer Schutzhülle eines wasserabweisenden Beschichtungsmittels ausgerüstetes Natriumpercarbonatpulver, insbesondere für dessen Einmischung in feste Wasch- und/oder Reinigungsmittelzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzhülle des Beschichtungsmittels oder im Falle einer mehrlagig ausgebildeten Schutzhülle wenigstens die innerste Lage des Beschichtungsmittels nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13 aufgetragen worden ist.
- 15. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es als praktisch nicht agglomeriertes rieselfähiges Gut mit Teilchengrößen im Bereich von etwa 0,1 bis 2 mm Durchmesser vorliegt.
- 16. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß es im Natriumpercarbonat-Kern und/oder im Hüllmaterial zusätzlich bekannte Stabilisatoren für Natriumpercarbonat enthält, die insbesondere Komplexbildner zur Metallbindung sein können.

International application No.

PCT/EP 92/01941

		PC	T/EP 92	/01941
A. CLA	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		<del></del>	
Int.0	Cl.5 C01B15/10; C11D3/39			
According	to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and	IPC	
B. FIEI	LDS SEARCHED			
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed b	y classification symbols)		
Int.C	C1.5 CO1B; C11D			
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the e	extent that such documents are	included in th	e fields searched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practi	cable, search t	erms used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant p	assages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,O 030 759 (INTEROX) 24 June 1981 cited in the application see page 2, line 5 - page 6, li see page 7, line 5 - line 9 see page 8, line 34 - page 9, l see page 20, line 9 - page 22, see claims	ine 13		1-5,7, 9-11, 13-16
Y	EP,A,O 306 465 (LEJUS MEDICAL 8 March 1989 cited in the application see page 2, line 40 - page 3, 1 see claim 7	-	•	1-5,7, 9-11, 13-16
		-/		
Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent famil	y annex.	
"A" docume	categories of cited documents: nt defining the general state of the art which is not considered particular relevance	date and not in conflic	t with the applic	mational filing date or priority cation but cited to understand invention
"L" docume	ocument but published on or after the international filing date nt which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	considered novel or co	annot be consid	claimed invention cannot be lered to involve an inventive e
"O" docume means	reason (as specified) nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular considered to involve combined with one or of being obvious to a per	an inventive	ctaimed invention cannot be step when the document is documents, such combination to art
	nt published prior to the international filing date but later than rity date claimed	"&" document member of		
Date of the a	ictual completion of the international search	Date of mailing of the inte	rnational sea	rch report
02 Nov	ember 1992 (02.11.92)	11 November 1992	2 (11.11	.92)
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer		
	PEAN PATENT OFFICE			:
Facsimile No	o.	Telephone No.		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. CT/EP 92/01941

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	FR,A,2 123 476 (LAPORTE INDUSTRIES LIMITED)  8 September 1972 cited in the application see page 2, line 1 - page 3, line 36 see page 5, line 1 - line 5 see page 6, line 26 - line 31 see page 7, line 5 - page 8, line 5 see claims 1,2,5-9,14-16	1,5,7 10-15
A	DE,A,3 732 947 (HENKEL KGAA) 13 April 1989 cited in the application see claims 1-7 see page 3, line 16 - line 60	1,3,5-7, 10,14,15
A	DATABASE WPI Week 7234, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 72-54757T/34 & JP,A,47 032 200 (NIPPON PEROXIDE KK) see abstract	1,5,14
<i>:</i>		

9201941 *4*63588

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/11/92

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0030759	24-06-81	FR-A- AT-T- CA-A- JP-B- JP-A- US-A-	2471222 5872 1205332 3027599 56098300 4421669	19-06-81 15-02-84 03-06-86 16-04-91 07-08-81 20-12-83
EP-A-0306465	08-03-89	DE-A- SE-A-	3872991 8703360	27-08-92 01-03-89
FR-A-2123476	08-09-72	GB-A- AU-A- BE-A- CH-A- DE-A- US-A-	1370626 3812672 778578 557875 2203885 3847830	16-10-74 26-07-73 27-07-72 15-01-75 17-08-72 12-11-74
DE-A-3732947	13-04-89	EP-A- US-A-	0309931 5002695	05-04-89 26-03-91

# IV. BESCHEINIGUNG Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 02.NOVEMBER 1992 Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 1 1. 11. 92 Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten VAN DER POEL W.

	Internationales Alchen	
III. EINSCHL	AGIGE VEROFFEN. CHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)	
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
}	TO A COLOR ATC ALABORTE TARRICTRIES	1,5,7,
	FR,A,2 123 476 (LAPORTE INDUSTRIES	10-15
	LIMITED)	
	8. September 1972	
1	in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 36	
1	siehe Seite 5, Zeile 1 - Zeile 5	
	sighe Seite 6. Zeile 26 - Zeile 31	
	siehe Seite 6, Zeile 26 - Zeile 31 siehe Seite 7, Zeile 5 - Seite 8, Zeile 5	
ĺ	siehe Ansprüche 1,2,5-9,14-16	
]		
	DE,A,3 732 947 (HENKEL KGAA)	1,3,5-7,
	13. April 1989	10,14,15
	in der Anmeldung erwähnt	
	siehe Ansprüche 1-7	
	siehe Seite 3, Zeile 16 - Zeile 60	ļ
	DATABLES UDI	1,5,14
	DATABASE WPI	
	Week 7234, Derwent Publications Ltd., London, GB;	
	AN 72-54757T/34	
	& JP,A,47 032 200 (NIPPON PEROXIDE KK)	
	siehe Zusammenfassung	
	->	
	·	
.		
]		
1		
1		
-		
	•	. 1
].		
.}		V
.		
-	•	
	·	
-		
-		
ł		
1		
ţ		
1		

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHE BERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9201941 SA 63588

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/11/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung 24-06-81	Mitglied(cr) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0030759		FR-A- AT-T- CA-A- JP-B- JP-A- US-A-	2471222 5872 1205332 3027599 56098300 4421669	15 03 16 07	9-06-81 5-02-84 8-06-86 5-04-91 7-08-81 9-12-83	
EP-A-0306465	08-03-89	DE-A- SE-A-	3872991 8703360		7-08-92 1-03-89	
FR-A-2123476	08-09-72	GB-A- AU-A- BE-A- CH-A- DE-A- US-A-	1370626 3812672 778578 557875 2203885 3847830	26 27 15 17	5-10-74 5-07-73 7-07-72 5-01-75 7-08-72 2-11-74	
DE-A-3732947	13-04-89	EP-A- US-A-	0309931 5002695		-04-89 -03-91	

Water Marie

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/